

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

07.11.03

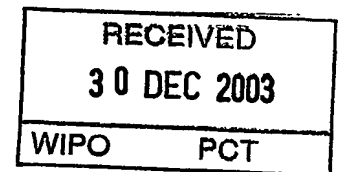
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 2 年 1 1 月    7 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 2 - 3 2 3 2 7 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 2 - 3 2 3 2 7 1 ]

出      願      人      日 本 碍 子 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

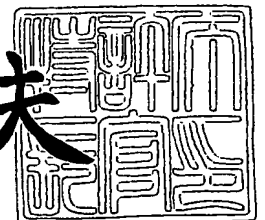


**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 2 月 1 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 WP04161

【提出日】 平成14年11月 7日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B01J 35/04  
B01D 46/00 302

【発明の名称】 ハニカム構造体

【請求項の数】 23

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式  
会社内

【氏名】 金田 淳志

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式  
会社内

【氏名】 梶川 直

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式  
会社内

【氏名】 市川 周一

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009689

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハニカム構造体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有し、所定の前記セルの一方の端部が目封じ部材により目封じされ、さらに残余の前記セルの他方の端部が目封じ部材により目封じされてなるハニカム構造体であって、前記目封じ部材のヤング率が、前記隔壁のヤング率よりも低いことを特徴とするハニカム構造体。

【請求項 2】 前記目封じ部材の気孔率が、前記隔壁の気孔率の 97%以上である請求項 1 に記載のハニカム構造体。

【請求項 3】 前記目封じ部材の気孔率が、前記隔壁の気孔率の 105%以上である請求項 1 に記載のハニカム構造体。

【請求項 4】 前記隔壁の気孔率が 46%以上である請求項 1～3 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 5】 前記隔壁の厚さが 400  $\mu$ m 以下である請求項 1～4 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 6】 前記隔壁の材質が多孔質セラミックである請求項 1～5 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 7】 前記目封じ部材の材質が炭化珪素質である請求項 1～6 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 8】 一方の端部が目封じされた前記所定のセルと、他方の端部が目封じされた前記残余のセルとが交互に配設され、両端部がそれぞれ市松模様状に目封じされてなる請求項 1～7 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 9】 隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有し、所定の前記セルの一方の端部が目封じ部材により目封じされ、さらに残余の前記セルの他方の端部が目封じ部材により目封じされてなるハニカム構造体であって、前記目封じ部材の強度が、前記隔壁の強度よりも低いことを特徴とするハニカム構造体。

【請求項 10】 前記目封じ部材の気孔率が、前記隔壁の気孔率の 97%以上で

ある請求項 9 に記載のハニカム構造体。

【請求項 11】 前記目封じ部材の気孔率が、前記隔壁の気孔率の 105% 以上である請求項 9 に記載のハニカム構造体。

【請求項 12】 前記隔壁の気孔率が 46% 以上である請求項 9 ～ 11 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 13】 前記隔壁の厚さが 400  $\mu$ m 以下である請求項 9 ～ 12 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 14】 前記隔壁の材質が多孔質セラミックである請求項 9 ～ 13 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 15】 前記目封じ部材の材質が炭化珪素質である請求項 9 ～ 14 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 16】 一方の端部が目封じされた前記所定のセルと、他方の端部が目封じされた前記残余のセルとが交互に配設され、両端部がそれぞれ市松模様状に目封じされてなる請求項 9 ～ 15 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 17】 隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有し、所定の前記セルの一方の端部が目封じ部材により目封じされ、さらに残余の前記セルの他方の端部が目封じ部材により目封じされてなるハニカム構造体であって、

前記目封じ部材の気孔率が、前記隔壁の気孔率の 97% 以上であることを特徴とするハニカム構造体。

【請求項 18】 前記目封じ部材の気孔率が、前記隔壁の気孔率の 105% 以上である請求項 17 に記載のハニカム構造体。

【請求項 19】 前記隔壁の気孔率が 46% 以上である請求項 17 又は 18 に記載のハニカム構造体。

【請求項 20】 前記隔壁の厚さが 400  $\mu$ m 以下である請求項 17 ～ 19 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 21】 前記隔壁の材質が多孔質セラミックである請求項 17 ～ 20 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 22】 前記目封じ部材の材質が炭化珪素質である請求項 17 ～ 21 の

いずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 23】 一方の端部が目封じされた前記所定のセルと、他方の端部が目封じされた前記残余のセルとが交互に配設され、両端部がそれぞれ市松模様状に目封じされてなる請求項 17～22 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ハニカム構造体に関する。さらに詳しくは、端面にクラックが生じ難く、耐久性に優れたハニカム構造体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、ディーゼルエンジンより排出される排気ガスのような含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するフィルタ（例えば、ディーゼルパティキュレートフィルタ：DPF）として、所定のセルを目封じ部材で目封じしたハニカム構造体が用いられている（例えば、特許文献 1）。そして、近年、そのハニカム構造体で排気ガスを処理するときの圧力損失を低減し、より効率的に排気ガスを処理するために、ハニカム構造体の隔壁の高気孔率化が進んでいる（例えば、特許文献 2）。しかし、ハニカム構造体の隔壁の高気孔率化が進むに従い、図 2 に示すように、ハニカム構造体 1 の、端部（端面）の隔壁 2 にクラック 5 が入り易くなるという問題が生じるようになってきた。ここで、図 2 に示すハニカム構造体 1 は、隔壁 2 によって区画された流体の流路となる複数のセル 4 を有し、所定のセル 4 の一方の端部が目封じ部材により目封じされ（目封じ部 3 が形成される）、さらに残余のセル 4 の他方の端部（図示せず）が目封じ部材により目封じされてなるハニカム構造体である。

【0003】

【特許文献 1】

特開平 7-332064 号公報

【特許文献 2】

特開 2002-219319 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上述の問題に鑑みなされたものであ

り、端面にクラックが生じ難く、耐久性に優れたハニカム構造体を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明によって以下のハニカム構造体を提供される。

【0006】

〔1〕 隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有し、所定の前記セルの一方の端部が目封じ部材により目封じされ、さらに残余の前記セルの他方の端部が目封じ部材により目封じされてなるハニカム構造体であって、前記目封じ部材のヤング率が、前記隔壁のヤング率よりも低いことを特徴とするハニカム構造体。

〔2〕 前記目封じ部材の気孔率が、前記隔壁の気孔率の97%以上である〔1〕に記載のハニカム構造体。

〔3〕 前記目封じ部材の気孔率が、前記隔壁の気孔率の105%以上である〔1〕に記載のハニカム構造体。

〔4〕 前記隔壁の気孔率が46%以上である〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔5〕 前記隔壁の厚さが400 $\mu$ m以下である〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔6〕 前記隔壁の材質が多孔質セラミックである〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔7〕 前記目封じ部材の材質が炭化珪素質である〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔8〕 一方の端部が目封じされた前記所定のセルと、他方の端部が目封じされた前記残余のセルとが交互に配設され、両端部がそれぞれ市松模様状に目封じされてなる〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔9〕 隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有し、所定の前記セルの一方の端部が目封じ部材により目封じされ、さらに残余の前記セルの他方の端部が目封じ部材により目封じされてなるハニカム構造体であって、前記目

封じ部材の強度が、前記隔壁の強度よりも低いことを特徴とするハニカム構造体。

[10] 前記目封じ部材の気孔率が、前記隔壁の気孔率の97%以上である[9]に記載のハニカム構造体。

[11] 前記目封じ部材の気孔率が、前記隔壁の気孔率の105%以上である[9]に記載のハニカム構造体。

[12] 前記隔壁の気孔率が46%以上である[9]～[11]のいずれかに記載のハニカム構造体。

[13] 前記隔壁の厚さが400 $\mu$ m以下である[9]～[12]のいずれかに記載のハニカム構造体。

[14] 前記隔壁の材質が多孔質セラミックである[9]～[13]のいずれかに記載のハニカム構造体。

[15] 前記目封じ部材の材質が炭化珪素質である[9]～[14]のいずれかに記載のハニカム構造体。

[16] 一方の端部が目封じされた前記所定のセルと、他方の端部が目封じされた前記残余のセルとが交互に配設され、両端部がそれぞれ市松模様状に目封じされてなる[9]～[15]のいずれかに記載のハニカム構造体。

[17] 隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有し、所定の前記セルの一方の端部が目封じ部材により目封じされ、さらに残余の前記セルの他方の端部が目封じ部材により目封じされてなるハニカム構造体であって、前記目封じ部材の気孔率が、前記隔壁の気孔率の97%以上であることを特徴とするハニカム構造体。

[18] 前記目封じ部材の気孔率が、前記隔壁の気孔率の105%以上である[17]に記載のハニカム構造体。

[19] 前記隔壁の気孔率が46%以上である[17]又は[18]に記載のハニカム構造体。

[20] 前記隔壁の厚さが400 $\mu$ m以下である[17]～[19]のいずれかに記載のハニカム構造体。

[21] 前記隔壁の材質が多孔質セラミックである[17]～[20]のいづ



れかに記載のハニカム構造体。

【22】 前記目封じ部材の材質が炭化珪素質である【17】～【21】のいずれかに記載のハニカム構造体。

【23】 一方の端部が目封じされた前記所定のセルと、他方の端部が目封じされた前記残余のセルとが交互に配設され、両端部がそれぞれ市松模様状に目封じされてなる【17】～【22】のいずれかに記載のハニカム構造体。

【0007】 このように、目封じ部材のヤング率を隔壁のヤング率より低くしたため、ハニカム構造体の端面に応力が加わったときに、隔壁が歪むのと同様に目封じ部も歪むことにより、隔壁の部分的な応力集中が緩和されるため、隔壁にクラックが入るのを防止することができる（第1の発明）。また、目封じ部材の強度を隔壁の強度より低くしたため、ハニカム構造体の端面に応力が加わったときに、隔壁の強度が高いため目封じ部材により押し割られることなく、また隔壁にクラックが入る前に目封じ部が歪み、隔壁にクラックが入るのを防止することができる（第2の発明）。さらに、目封じ部材の気孔率を隔壁の気孔率の97%以上としたため、目封じ部材のヤング率が隔壁のヤング率より低くなり、また目封じ部材の強度が隔壁の強度より低くなるため、隔壁にクラックが入るのを防止することができる（第3の発明）。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明（第1の発明、第2の発明及び第3の発明）の実施の形態を図面を参照しながら具体的に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0009】 図1は、第1の発明のハニカム構造体の一の実施の形態を示し、ハニカム構造体的一方の端面の一部を拡大した平面図である。図1に示すように、隔壁2によって区画された流体の流路となる複数のセル4を有し、所定のセル4の一方の端部が目封じ部材により目封じされ（目封じ部3が形成される）、さらに残余のセル4の他方の端部（図示せず）が目封じ部材により目封じされてなるハニカム構造体であって、目封じ部材のヤング率が、隔壁2のヤング率よりも

低いことを特徴とするハニカム構造体1である。また、ハニカム構造体1の一方の端面6及び他方の端面（図示しない）において市松模様が形成されるように、目封じされたセルと目封じされていないセルとが交互に並んでいる。

【0010】 このように、目封じ部材のヤング率を隔壁2のヤング率より低くしたため、ハニカム構造体1の端面に応力が加わったときに、隔壁2が歪むのと同様に目封じ部3も歪むことにより、隔壁2の部分的な応力集中が緩和されるため、隔壁2にクラックが入るのを防止することができ、耐久性を向上させることができる。ハニカム構造体1の端面に応力が加わる場合としては、例えば、ハニカム構造体を加熱してスート再生する場合に、温度差等による熱応力が端面に加わる場合や、製造工程中の焼成工程において、焼成炉内の温度分布や造孔材等の燃焼による発熱の影響で熱応力が端面に発生した場合等が挙げられる。また、ハニカム構造体の長軸方向を水平方向にして横置きにした状態で焼成した場合にも、目封じ部の荷重がハニカム構造体の隔壁にかかり、端面に応力が加わることがある。

【0011】 第1の発明のハニカム構造体は、隔壁の気孔率が46%以上の場合に好適に使用される。すなわち、第1の発明のハニカム構造体は、近年、ハニカム構造体の隔壁の気孔率が高くなったために隔壁にクラックが発生し易くなった、という問題を、解決するためになされた発明であり、気孔率が46%以上という、よりクラックが発生し易いハニカム構造体において、より大きな効果をもたらすものである。また、第1の発明のハニカム構造体は、隔壁の厚さが400 $\mu$ m以下の場合に好適に使用される。隔壁の厚さが薄くなると隔壁にクラックが発生し易くなるため、隔壁の厚さが400 $\mu$ m以下という、よりクラックが発生し易いハニカム構造体において、より大きな効果をもたらすものである。

【0012】 隔壁2の材質は、DPF等のフィルタとして使用するため、多孔質セラミックであることが好ましい。多孔質セラミックとしては、コーゼライト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素、窒化珪素、リチウムアルミニウムシリケート及びチタン酸アルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種のセラミック等を使用することができる。熱伝導率が高く放熱し易いという点で炭化珪素が好ましい。

【0013】 ハニカム構造体の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、図1に示す端面を底面とする柱状構造であり、ハニカム構造体の柱状構造の中心軸に垂直な断面形状（底面の形状）としては、四角形等の多角形、円形、楕円形、長円形、異形等である。また、セルの断面形状も特に限定されるものではなく、三角形、四角形、六角形、円形等である。

【0014】 また、隔壁により形成されるセルのセル密度は、特に限定されるものではないが、セル密度が小さすぎると、フィルタとしての強度及び有効GSA（幾何学的表面積）が不足し、セル密度が大きすぎると、被処理流体が流れる場合の圧力損失が大きくなる。セル密度は、好ましくは、6～2000セル/平方インチ（0.9～311セル/cm<sup>2</sup>）、さらに好ましくは50～1000セル/平方インチ（7.8～155セル/cm<sup>2</sup>）、最も好ましくは100～400セル/平方インチ（15.5～62.0セル/cm<sup>2</sup>）の範囲である。

【0015】 目封じ部材の気孔率は隔壁2の気孔率の97%以上であることが好ましい。97%より低いと、目封じ部材のヤング率が隔壁2のヤング率より高くなることがある。また本発明をより効果的にするためには、目封じ部材の気孔率が隔壁2の気孔率の105%以上であることがさらに好ましい。

【0016】 目封じ部材の材質は隔壁2の材質と同じものを使用することができ。また、目封じ部材の材質を炭化珪素質とした場合、炭化珪素質そのもののヤング率の高さより、ハニカム構造体の端面にクラックが発生することがあった。しかし、気孔率を高くする等によりヤング率を低下させて使用することにより、ハニカム構造体の端面にクラックが発生しないようにすることができる。

【0017】 目封じ部3の、ハニカム構造体の長軸方向の長さ（深さ）は、1～20mmが好ましい。1mmより短いと目封じ部材の強度が著しく低下し、20mmより長いとフィルタとしての圧力損失が上昇してしまう。

【0018】 第1の発明のハニカム構造体の製造方法を以下に示す。

【0019】 セラミック原料、造孔材、界面活性剤及び水等を混合し、その後真空土練機等を使用して混練し、可塑性の坏土を作製する。そして、この坏土を押出成形し、複数のセル構造（ハニカム構造）を有する成形体を作製した後、この成形体を乾燥してハニカム構造のセラミック成形体を作製する。

【0020】 セラミック原料の種類は、所望の（ハニカム構造体を形成する）セラミックの原料を使用し、例えば、炭化珪素のハニカム構造体を作製する場合はSiC粉及び金属Si粉の混合物を使用することができる。

【0021】 造孔材の種類は、特に限定されるものではないが、グラファイト、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、発泡樹脂、シラスバルーン、フライアッシュバルーン等が挙げられる。このような造孔材の種類や添加量を変化させることによりセラミック成形体の隔壁（ハニカム構造体の隔壁）の気孔率、ヤング率を制御することができる。また、造孔材の添加量は、セラミック原料100質量部に対して、0.5～30質量部が好ましい。

【0022】 界面活性剤の種類は、特に限定されるものではないが、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹸、ポリアルコール等が挙げられる。また、界面活性剤の添加量は、セラミック原料100質量部に対して、0.1～5質量部が好ましい。

【0023】 水の添加量は、通常、セラミック原料100質量部に対して、25～45質量部程度である。

【0024】 セラミック原料、造孔材、界面活性剤及び水以外には、メチルセルロース、ヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、ポリビニルアルコール等を添加することができる。

【0025】 押出成形は、例えば、ラム式押出し成形機、2軸スクリー式連続押出成形装置等を用いて行うことができる。押出成形するときには、所望のセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有する口金を使用して、所望のハニカム構造を有する成形体を作製することができる。

【0026】 押出成形後の成形体の乾燥方法は、特に限定されるものではないが、例えば、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥等を挙げることができ、中でも、誘電乾燥、マイクロ波又は熱風乾燥を単独で又は組合せて行うことが好ましい。また、乾燥条件としては、80～150℃で10分～1時間乾燥するのが好ましい。

【0027】 目封じ部材の原料は、セラミック原料、造孔材、界面活性剤及び水等を混合してスラリー状にし、その後ミキサー等を使用して混練することにより得ることができる。

【0028】 目封じ部材の原料に使用する、セラミック原料の種類は、所望の目封じ部材の材質になるものを使用する。例えば、炭化珪素の場合はSiC粉及び金属Si粉の混合物を使用することができる。好ましくは、上記ハニカム構造のセラミック成形体を作製するときに使用されるセラミック原料と同じものである。また、目封じ部材の原料に使用するものとしては、炭化珪素質を使用することもできる。

【0029】 目封じ部材の原料に使用する、造孔材の種類は、特に限定されるものではないが、グラファイト、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、発泡樹脂、シラスバルーン、フライアッシュバルーン等が挙げられる。好ましくは、脱脂時に発熱量の少ない、発泡樹脂、フライアッシュバルーンである。このような造孔材の種類や添加量を変化させることにより目封じ部材の気孔率、ヤング率を制御することができる。造孔材の添加量は、目封じ部材の原料に使用するセラミック原料100質量部に対して、0.1～20質量部が好ましい。

【0030】 目封じ部材の原料に使用する、界面活性剤の種類は、特に限定されるものではないが、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹸、ポリアルコール等が挙げられる。

【0031】 目封じ部材の原料としては、セラミック原料、造孔材、界面活性剤及び水以外には、メチルセルロース、ヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、ポリビニルアルコール等を使用することができる。

【0032】 次に、得られたハニカム構造のセラミック成形体の一方の端面（ハニカム構造の一方の端面）において、一部のセルにマスクをし、その端面を、上記目封じ部材が貯留された貯留容器中に浸漬して、マスクをしていないセルに目封じ部材を挿入し、目封じ部を形成する。そして、ハニカム構造の他方の端面

において、上記一方の端面においてマスクをしなかったセル（残余のセル）にマスクをし、その端面を、上記目封じ部材が貯留された貯留容器中に浸漬して、マスクをしていないセルに目封じ部材を挿入し、目封じ部を形成する。このとき、目封じ部を形成したセルと目封じ部を形成しないセルとが交互に並び、両端面において、市松模様を形成するようにしている。両端面は、市松模様を形成することが好ましいが、市松模様を形成しない場合でも、本発明のハニカム構造体の効果は発揮される。

【0033】 また、マスクの方法は特に限定されないが、例えば、ハニカム構造体の端面全体に粘着性フィルムを貼着し、その粘着性フィルムを部分的に孔開けする方法等が挙げられる。より具体的には、ハニカム構造体の端面全体に粘着性フィルムを貼着した後に、目封じ部を形成したいセルに相当する部分のみをレーザにより孔を開ける方法等を好適に用いることができる。粘着性フィルムとしては、ポリエステル、ポリエチレン、熱硬化性樹脂等の樹脂からなるフィルムの一方の表面に粘着剤が塗布されたもの等を好適に用いることができる。

【0034】 上記両端面が市松模様状に目封じされたハニカム構造のセラミック成形体を、80～150℃で、5分～2時間かけて乾燥させる。乾燥させた後、大気雰囲気中200～1000℃で、1～10時間かけて脱脂する。その後、アルゴン不活性雰囲気中で1300～2300℃で、1～5時間かけて焼成して、目封じ部材で目封じされた本実施の形態のハニカム構造体を作製する。

【0035】 上記焼成時に、ハニカム構造体の目封じ部材のヤング率が隔壁のヤング率より高いと、焼成時の温度差等による熱応力がハニカム構造体の端面に発生した場合に、隔壁の歪みを緩和することなく、隔壁に部分的な応力集中が生じるため、隔壁にクラックが入ることがある。そのため、目封じ部材のヤング率は隔壁のヤング率より低くする必要がある。

【0036】 また、焼成時における、目封じ部材の割掛けが隔壁の割掛けより小さい場合にも、割掛けの差による応力がハニカム構造体の端面に発生し、隔壁に部分的な集中応力が生じるため、隔壁にクラックが入ることがある。そのため、目封じ部材のヤング率は隔壁のヤング率より低くする必要がある。ここで、割掛けとは、焼成前後での膨張、収縮を表現する値であり、（焼成前の長さ）／（

焼成後の長さ)より求めることができる。

【0037】 本実施の形態のハニカム構造体の製造において、その製造時の歩留まりに関しては、目封じ部材の気孔率は、隔壁の気孔率の97%以上が好ましく、さらに好ましくは105%以上である。97%より低いとハニカム構造体の製造時における歩留まりが低くなることがある。

【0038】 次に第2の発明について説明する。第2の発明の一の実施の形態は、第1の発明と同様に、図1で示すことができる。第2の発明は、図1に示すように、隔壁2によって区画された流体の流路となる複数のセル4を有し、所定のセル4の一方の端部が目封じ部材により目封じされ（目封じ部3が形成される）、さらに残余のセル4の他方の端部（図示せず）が目封じ部材により目封じされてなるハニカム構造体であって、目封じ部材の強度が、隔壁2の強度よりも低いことを特徴とするハニカム構造体1である。また、ハニカム構造体1の一方の端面6及び他方の端面（図示しない）において市松模様が形成されるように、目封じされたセルと目封じされていないセルとが交互に並んでいる。

【0039】 このように、目封じ部材の強度を隔壁2の強度より低くしたため、ハニカム構造体1の端面に応力が加わったときに、隔壁の強度が高いため目封じ部材により押し割られることなく、また隔壁にクラックが入る前に目封じ部が歪み、隔壁にクラックが入るのを防止することができ、耐久性を向上させることができる。ハニカム構造体1の端面に応力が加わる場合としては、例えば、ハニカム構造体を加熱してスート再生する場合に、温度差等による熱応力が端面に加わる場合や、製造工程中の焼成工程において、焼成炉内の温度分布や造孔材等の燃焼による発熱の影響で熱応力が端面に発生した場合等が挙げられる。また、ハニカム構造体の長軸方向を水平方向にして横置きにした状態で焼成した場合にも、目封じ部の荷重がハニカム構造体の隔壁にかかり、端面に応力が加わることもある。

【0040】 第2の発明のハニカム構造体は、隔壁の気孔率が46%以上の場合に好適に使用される。すなわち、第2の発明のハニカム構造体は、近年、ハニカム構造体の隔壁の気孔率が高くなったために隔壁にクラックが発生し易くなった、という問題を、解決するためになされた発明であり、気孔率が46%以上と

いう、よりクラックが発生し易いハニカム構造体において、より大きな効果をもたらすものである。また、第2の発明のハニカム構造体は、隔壁の厚さが400  $\mu\text{m}$ 以下の場合に好適に使用される。隔壁の厚さが薄くなると隔壁にクラックが発生し易くなるため、隔壁の厚さが400  $\mu\text{m}$ 以下という、よりクラックが発生し易いハニカム構造体において、より大きな効果をもたらすものである。

【0041】 隔壁2の材質は、第1の発明と同じものを使用することができる。

【0042】 ハニカム構造体の形状は、特に限定されるものではなく、第1の発明と同じ形状とすることができる。

【0043】 また、隔壁により形成されるセルのセル密度は、第1の発明と同じセル密度とすることができる。

【0044】 目封じ部材の気孔率は隔壁2の気孔率の97%以上であることが好ましい。97%より低いと、目封じ部材の強度が隔壁2の強度より高くなることがある。また本発明をより効果的にするためには、目封じ部材の気孔率が隔壁2の気孔率の105%以上であることがさらに好ましい。

【0045】 目封じ部材の材質は隔壁2の材質と同じものを使用することができる。また、目封じ部材の材質を炭化珪素質とした場合、炭化珪素質そのものの強度の高さより、ハニカム構造体の端面にクラックが発生することがあった。しかし、気孔率を高くする等により強度を低下させて使用することにより、ハニカム構造体の端面にクラックが発生しないようにすることができる。

【0046】 目封じ部3の、ハニカム構造体の長軸方向の長さ（深さ）は、第1の発明と同じ長さにすることができる。

【0047】 第2の発明のハニカム構造体の製造方法を以下に示す。

【0048】 第1の発明の場合と同様に、セラミック原料、造孔材、界面活性剤及び水等を混合し、その後真空土練機等を使用して混練し、可塑性の坏土を作製する。そして、この坏土を押出成形し、複数のセル構造（ハニカム構造）を有する成形体を作製した後、この成形体を乾燥してハニカム構造のセラミック成形体を作製する。

【0049】 セラミック原料の種類は、所望の（ハニカム構造体を形成する）



セラミックの原料を使用し、例えば、炭化珪素のハニカム構造体を作製する場合はSiC粉及び金属Si粉の混合物を使用することができる。

【0050】 造孔材の種類、添加量は、特に限定されるものではないが、第1の発明の場合と同じ種類、添加量とすることができる。このような造孔材の種類や添加量を変化させることによりセラミック成形体の隔壁（ハニカム構造体の隔壁）の気孔率、強度を制御することができる。

【0051】 界面活性剤の種類、添加量は、特に限定されるものではないが、第1の発明の場合と同じ種類、添加量とすることができる。

【0052】 水の添加量は、第1の発明の場合と同じ添加量にすることができる。

【0053】 セラミック原料、造孔材、界面活性剤及び水以外の添加物は、第1の発明の場合と同じにすることができる。

【0054】 押出成形は、第1の発明の場合と同様に、例えば、ラム式押出成形機、2軸スクリュース式連続押出成形装置等を用いて行うことができる。押出成形するときには、所望のセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有する口金を使用して、所望のハニカム構造を有する成形体を作製することができる。

【0055】 押出成形後の成形体の乾燥方法は、特に限定されるものではないが、第1の発明の場合と同じにすることができる。

【0056】 目封じ部材の原料は、第1の発明と同様に、セラミック原料、造孔材、界面活性剤及び水等を混合してスラリー状にし、その後ミキサー等を使用して混練することにより得ることができる。

【0057】 目封じ部材の原料に使用する、セラミック原料の種類は、第1の発明と同じにすることができる。また、目封じ部材の原料に使用するものとしては、炭化珪素質を使用することもできる。

【0058】 目封じ部材の原料に使用する、造孔材の種類は、特に限定されるものではないが、第1の発明と同じにすることができる。このような造孔材の種類や添加量を変化させることにより目封じ部材の気孔率、強度を制御することができる。造孔材の添加量は、目封じ部材の原料に使用するセラミック原料100質量部に対して、0.1～20質量部が好ましい。

【0059】 目封じ部材の原料に使用する、界面活性剤の種類は、第1の発明と同じにすることができる。

【0060】 目封じ部材の原料としては、セラミック原料、造孔材、界面活性剤及び水以外には、第1の発明と同じものを使用することができる。

【0061】 次に、第1の発明と同様の方法で、ハニカム構造体の両端面に市松模様が形成されるように、目封じ部を形成する。両端面は、市松模様に形成することが好ましいが、市松模様に形成しない場合でも、本発明のハニカム構造体の効果は発揮される。

【0062】 また、マスクの方法は特に限定されないが、第1の発明と同様の方法で、マスクすることができる。粘着性フィルムは、第1の発明と同じものを好適に用いることができる。

【0063】 上記両端面が市松模様状に目封じされたハニカム構造のセラミック成形体を、第1の発明と同様の条件で、乾燥、脱脂、焼成して、目封じ部材で目封じされた本実施の形態のハニカム構造体を作製する。

【0064】 上記焼成時に、ハニカム構造体の目封じ部材の強度が隔壁の強度より高いと、焼成時の温度差等による熱応力がハニカム構造体の端面に発生した場合に、隔壁の強度が低いため、熱応力により隔壁にクラックが入ることがある。そのため、目封じ部材の強度は隔壁の強度より低くする必要がある。

【0065】 また、焼成時における、目封じ部材の割掛けが隔壁の割掛けより小さい場合にも、割掛けの差による応力がハニカム構造体の端面に発生し、隔壁に部分的な集中応力が生じるため、隔壁にクラックが入ることがある。そのため、目封じ部材の強度は隔壁の強度より低くする必要がある。

【0066】 本実施の形態のハニカム構造体の製造において、その製造時の歩留まりに関しては、目封じ部材の気孔率は、隔壁の気孔率の97%以上が好ましく、さらに好ましくは105%以上である。97%より低いとハニカム構造体の製造時における歩留まりが低くなることがある。

【0067】 次に第3の発明について説明する。第3の発明の一の実施の形態は、第1の発明と同様に、図1で示すことができる。第3の発明は、図1に示すように、隔壁2によって区画された流体の流路となる複数のセル4を有し、所定

のセル4の一方の端部が目封じ部材により目封じされ（目封じ部3が形成される）、さらに残余のセル4の他方の端部（図示せず）が目封じ部材により目封じされてなるハニカム構造体であって、目封じ部材の気孔率が、隔壁2の気孔率の97%以上であることを特徴とするハニカム構造体1である。また、ハニカム構造体1の一方の端面6及び他方の端面（図示しない）において市松模様が形成されるように、目封じされたセルと目封じされていないセルとが交互に並んでいる。

【0068】 このように、目封じ部材の気孔率を隔壁2の気孔率の97%以上としたため、目封じ部材のヤング率を隔壁2のヤング率より低くすることができ、さらに、目封じ部材の強度を隔壁2の強度より低くすることができる。これにより、ハニカム構造体1の端面に応力が加わったときに、第1の発明及び第2の発明と同様に、隔壁にクラックが入るのを防止することができ、耐久性を向上させることができる。また本発明をより効果的にするためには、目封じ部材の気孔率が隔壁2の気孔率の105%以上であることが好ましい。ハニカム構造体1の端面に応力が加わる場合としては、例えば、ハニカム構造体を加熱してスート再生する場合に、温度差等による熱応力が端面に加わる場合や、製造工程中の焼成工程において、焼成炉内の温度分布や造孔材等の燃焼による発熱の影響で熱応力が端面に発生した場合等が挙げられる。また、ハニカム構造体の長軸方向を水平方向にして横置きにした状態で焼成した場合にも、目封じ部の荷重がハニカム構造体の隔壁にかかり、端面に応力が加わることがある。

【0069】 第3の発明のハニカム構造体は、隔壁の気孔率が46%以上の場合に好適に使用される。すなわち、第3の発明のハニカム構造体は、近年、ハニカム構造体の隔壁の気孔率が高くなったために隔壁にクラックが発生し易くなった、という問題を、解決するためになされた発明であり、気孔率が46%以上という、よりクラックが発生し易いハニカム構造体において、より大きな効果をもたらすものである。また、第3の発明のハニカム構造体は、隔壁の厚さが400 $\mu$ m以下の場合に好適に使用される。隔壁の厚さが薄くなると隔壁にクラックが発生し易くなるため、隔壁の厚さが400 $\mu$ m以下という、よりクラックが発生し易いハニカム構造体において、より大きな効果をもたらすものである。

【0070】 隔壁2の材質は、第1の発明と同じものを使用することができる

。

【0071】 ハニカム構造体の形状は、特に限定されるものではなく、第1の発明と同じ形状とすることができる。

【0072】 また、隔壁により形成されるセルのセル密度は、第1の発明と同じセル密度とすることができる。

【0073】 目封じ部材の材質は隔壁2の材質と同じものを使用することができる。また、目封じ部材の材質を炭化珪素質とした場合、気孔率の低い炭化珪素質を使用すると、ハニカム構造体の端面にクラックが発生することがあった。しかし、気孔率を高くして使用することにより、ハニカム構造体の端面にクラックが発生しないようにすることができる。

【0074】 目封じ部3の、ハニカム構造体の長軸方向の長さ（深さ）は、第1の発明と同じ長さにすることができる。

【0075】 第3の発明のハニカム構造体の製造方法を以下に示す。

【0076】 第1の発明と同様に、セラミック原料、造孔材、界面活性剤及び水等を混合し、その後真空土練機等を使用して混練し、可塑性の坏土を作製する。そして、この坏土を押出成形し、複数のセル構造（ハニカム構造）を有する成形体を作製した後、この成形体を乾燥してハニカム構造のセラミック成形体を作製する。

【0077】 セラミック原料の種類は、所望の（ハニカム構造体を形成する）セラミックの原料を使用し、例えば、炭化珪素のハニカム構造体を作製する場合はSiC粉及び金属Si粉の混合物を使用することができる。

【0078】 造孔材の種類、添加量は、特に限定されるものではないが、第1の発明の場合と同じ種類、添加量とすることができる。このような造孔材の種類や添加量を変化させることによりセラミック成形体の隔壁（ハニカム構造体の隔壁）の気孔率を制御することができる。

【0079】 界面活性剤の種類、添加量は、特に限定されるものではないが、第1の発明の場合と同じ種類、添加量とすることができる。

【0080】 水の添加量は、第1の発明の場合と同じ添加量にすることができる。

【0081】 セラミック原料、造孔材、界面活性剤及び水以外の添加物は、第1の発明の場合と同じにすることができる。

【0082】 押出成形は、第1の発明の場合と同様に、例えば、ラム式押出し成形機、2軸スクリー式連続押出成形装置等を用いて行うことができる。押出成形するときには、所望のセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有する口金を使用して、所望のハニカム構造を有する成形体を作製することができる。

【0083】 押出成形後の成形体の乾燥方法は、特に限定されるものではないが、第1の発明の場合と同じにすることができる。

【0084】 目封じ部材の原料は、第1の発明と同様に、セラミック原料、造孔材、界面活性剤及び水等を混合してスラリー状にし、その後ミキサー等を使用して混練することにより得ることができる。

【0085】 目封じ部材の原料に使用する、セラミック原料の種類は、第1の発明と同じにすることができる。また、目封じ部材の原料に使用するものとしては、炭化珪素質を使用することもできる。

【0086】 目封じ部材の原料に使用する、造孔材の種類は、特に限定されるものではないが、第1の発明と同じにすることができる。このような造孔材の種類や添加量を変化させることにより目封じ部材の気孔率を制御することができる。造孔材の添加量は、目封じ部材の原料に使用するセラミック原料100質量部に対して、0.1～20質量部が好ましい。

【0087】 目封じ部材の原料に使用する、界面活性剤の種類は、第1の発明と同じにすることができる。

【0088】 目封じ部材の原料としては、セラミック原料、造孔材、界面活性剤及び水以外には、第1の発明と同じものを使用することができる。

【0089】 次に、第1の発明と同様の方法で、ハニカム構造体の両端面に市松模様が形成されるように、目封じ部を形成する。両端面は、市松模様を形成することが好ましいが、市松模様を形成しない場合でも、本発明のハニカム構造体の効果は発揮される。

【0090】 また、マスクの方法は特に限定されないが、第1の発明と同様の方法で、マスクすることができる。粘着性フィルムは、第1の発明と同じものを

好適に用いることができる。

【0091】 上記両端面が市松模様状に目封じされたハニカム構造のセラミック成形体を、第1の発明と同様の条件で、乾燥、脱脂、焼成して、目封じ部材で目封じされた本実施の形態のハニカム構造体を作製する。

【0092】 上記焼成時に、ハニカム構造体の目封じ部材の気孔率が隔壁の気孔率の97%より低いと、焼成時の温度差等による熱応力がハニカム構造体の端面に発生した場合に、隔壁のヤング率及び強度が低くなるため、熱応力により隔壁にクラックが入ることがある。そのため、目封じ部材の気孔率は隔壁の気孔率の97%以上にする必要がある。

【0093】 また、焼成時における、目封じ部材の割掛けが隔壁の割掛けより小さい場合にも、割掛けの差による応力がハニカム構造体の端面に発生し、隔壁に部分的な集中応力が生じるため、隔壁にクラックが入り易くなる。そのような隔壁のクラックの発生を防止するためにも、目封じ部材の気孔率を隔壁の気孔率の97%以上とする必要がある。

【0094】 第3の発明の実施の形態のハニカム構造体の製造において、その製造時の歩留まりを向上させるためにも、目封じ部材の気孔率は、隔壁の気孔率の97%以上であり、好ましくは105%以上である。97%より低いとハニカム構造体の製造時における歩留まりが低くなる。

【0095】

【実施例】 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0096】 セラミック原料として、SiC粉末及び金属Si粉末を混合し、それに造孔材として澱粉及び発泡樹脂を添加し、さらにメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロースと、界面活性剤及び水とをそれぞれ添加して表1に示す組成の混合物を作製し、これらの混合物を真空土練機により混練し、可塑性の坏土を作製した。この坏土を押出成形機にて押出成形し、得られた成形体をマイクロ波及び熱風で乾燥することにより、ハニカム構造を有する成形体（成形体No. 1～3）を得た。得られたハニカム構造を有する成形体は、隔壁の厚さが $310\mu\text{m}$ 、セル密度が $46.5\text{セル}/\text{cm}^2$ （ $300\text{セル}/\text{平方イ}$

ンチ)、断面の一辺が35mmの正方形、長さが152mmであった。

【0097】

【表1】

成形体 No.	SiC粉末 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	SiC粉末 配合量 (質量部)	金属Si粉末 配合量 (質量部)	造孔材 配合量 (質量部)	ヤング率 (GPa)	強度 (MPa)	気孔率 (%)
1	33	80	20	—	20	26	46
2	33	80	20	10	15	20	50
3	33	80	20	15	7	10	60

【0098】 セラミック原料として、SiC粉末及び金属Si粉末を混合し、それに造孔材として発泡樹脂を添加し、さらにメチルセルロース及びポリエチレンオキサイドと、界面活性剤及び水とをそれぞれ添加して表2に示す組成の混合物を作製し、これらの混合物をミキサーを用いて30分間混練し、目封じ部材N

o. A～Dを得た。

【0099】

【表2】

目封じ部材 No.	SiC粉末 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	SiC粉末 配合量 (質量部)	金属Si粉末 配合量 (質量部)	造孔材 配合量 (質量部)	ヤング率 (GPa)	強度 (MPa)	気孔率 (%)
A	10	80	20	—	16	14	46
B	12	80	20	—	5	7	58
C	12	80	20	3	1.5	1.5	63
D	12	80	20	5	1.1	1.1	70

【0100】 成形体No. 1～3のそれぞれにおいて、一方の端部が目封じされたセルと、他方の端部が目封じされたセルとが交互に配設され、両端部がそれぞれ市松模様状に目封じされるように、目封じ部材A～Dで所定のセルを目封じ



する（「成形体No. 1～3」と「目封じ部材A～D」の組み合わせは、表3に示す）。その後、マイクロ波及び熱風で乾燥した後、大気雰囲気中約400℃で脱脂し、その後Ar不活性雰囲気中で約1450℃で焼成して、Si結合SiCのハニカム構造体を得た（実施例1～10、比較例1, 2）。

【0101】 ハニカム構造体の隔壁の気孔率は水銀圧入法にて測定し、目封じ部材の気孔率はアルキメデス法にて測定した。

【0102】 得られたハニカム構造体の端面を、光学顕微鏡で観察し、クラックの有無を調査した。結果を表3に示した。ここで、隔壁とはハニカム構造体の隔壁をいう。「目封じ部材 低」とは、例えばヤング率の場合、隔壁のヤング率の値より目封じ部材のヤング率の値のほうが高いことを示し、「目封じ部材 高」とは、例えばヤング率の場合、隔壁のヤング率の値より目封じ部材のヤング率の値のほうが高いことを示す。「隔壁に対する目封じ部材の気孔率割合(%)」とは、目封じ部材の気孔率を隔壁の気孔率で除した値を100倍した値である。また、図1のような状態が確認された場合には端面にクラックは発生しておらず、図2のような状態が確認された場合には端面にクラックが発生していることとした。そして、「端面におけるクラック発生頻度(n=100)」とは、実施例1～10、比較例1, 2のハニカム構造体をそれぞれ100個ずつ作製したときの、端面においてクラックが発生したハニカム構造体の個数を示したものをいう。また、100個ずつ作製したときに、クラックが発生しなかったハニカム構造体の個数を歩留まり（クラックが発生しなかったハニカム構造体の個数を、作製したハニカム構造体の総数100で除して100倍した値(%)）として図3に示した。尚、図3には、実施例6, 8～10及び比較例1, 2についてのデータを示した。図3において、「目封じ部材の気孔率/隔壁の気孔率(%)」とは、目封じ部材の気孔率を隔壁の気孔率で除して100倍した値である。

【0103】

【表 3】

	成形体 No.	目封じ部材 No.	隔壁と目封じ部材 のヤング率比較	隔壁と目封じ部材 の強度比較	隔壁に対する 目封じ部材の 気孔率割合 (%)	端面における クラック発生頻度 (n=100)
実施例 1	1	D	目封じ部材 低	目封じ部材 低	152	0
実施例 2	2	D	目封じ部材 低	目封じ部材 低	140	0
実施例 3	3	D	目封じ部材 低	目封じ部材 低	117	0
実施例 4	1	C	目封じ部材 低	目封じ部材 低	137	0
実施例 5	2	C	目封じ部材 低	目封じ部材 低	126	0
実施例 6	3	C	目封じ部材 低	目封じ部材 低	105	0
実施例 7	1	B	目封じ部材 低	目封じ部材 低	126	0
実施例 8	2	B	目封じ部材 低	目封じ部材 低	116	0
実施例 9	3	B	目封じ部材 低	目封じ部材 低	97	9
実施例 10	1	A	目封じ部材 低	目封じ部材 低	100	6
比較例 1	2	A	目封じ部材 高	目封じ部材 高	92	95
比較例 2	3	A	目封じ部材 高	目封じ部材 高	77	100

【0104】 表3より、ハニカム構造体の隔壁のヤング率より目封じ部材のヤング率のほうが低く、ハニカム構造体の隔壁の強度より目封じ部材の強度のほうが低く、ハニカム構造体の目封じ部材の気孔率が隔壁の気孔率の97%以上であるときに、ハニカム構造体の端面におけるクラック発生頻度(n=100)が低くなることがわかる。上述の実施例では、ハニカム構造体の隔壁のヤング率より目封じ部材のヤング率のほうが低いこと、ハニカム構造体の隔壁の強度より目封

じ部材の強度のほうが高いこと、及びハニカム構造体の目封じ部材の気孔率が隔壁の気孔率の97%以上であることの、3つの条件を同時に満たしているが、これらの3つの条件は少なくとも1つ満たしていれば、ハニカム構造体の端面におけるクラック発生頻度を低くすることができる。

【0105】 図3より、「目封じ部材の気孔率／隔壁の気孔率(%)」が97%より低い場合(比較例1, 2)には、歩留まりが非常に低いが、97%以上である実施例9, 10では歩留まりが飛躍的に向上し、105%以上である実施例6, 8ではさらに歩留まりが向上して100%であった。尚、実施例1~5, 7においても、実施例6, 8と同様に歩留まりは100%であった(図示せず)。

【0106】

【発明の効果】 上述したように、本発明のハニカム構造体(第1、第2及び第3の発明)によれば、スート再生時や焼成時に端面にクラックが生じ難く、耐久性に優れたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のハニカム構造体の一の実施の形態における、一の端面の一部を示す平面図である。

【図2】 従来のハニカム構造体の一例における、一の端面の一部を示す平面図である。

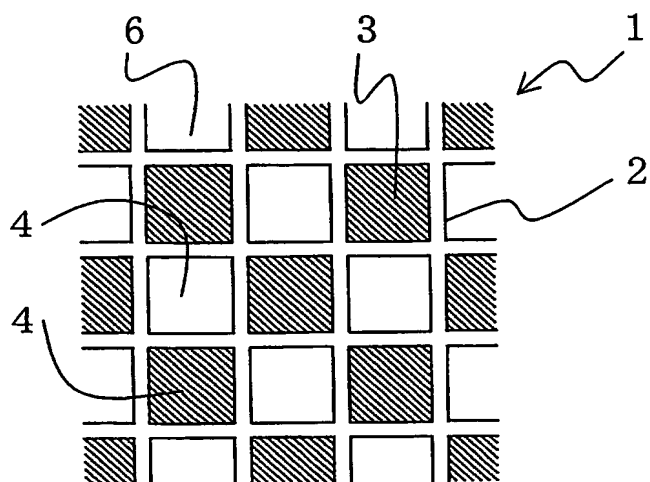
【図3】 「目封じ部材の気孔率／隔壁の気孔率」と「歩留まり」との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

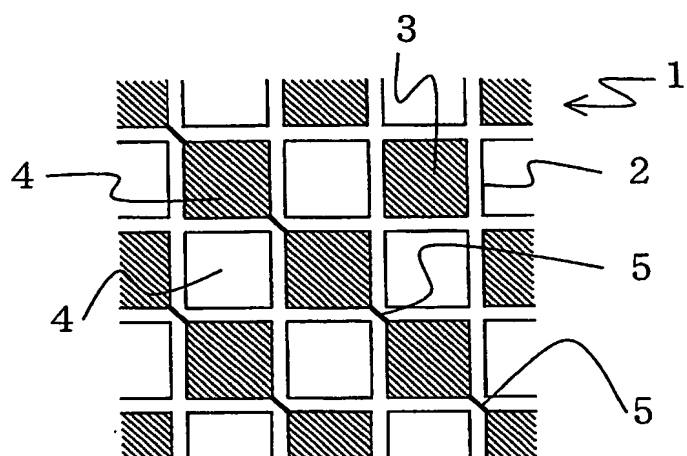
1…ハニカム構造体、2…隔壁、3…目封じ部、4…セル、5…クラック、6…端面。

【書類名】 図面

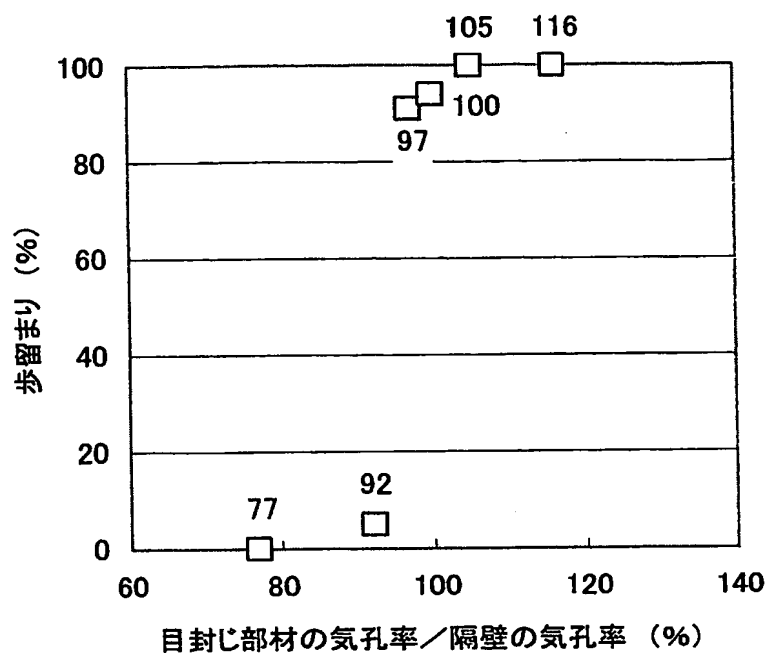
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 端面にクラックが生じ難く、耐久性に優れたハニカム構造体を提供する。

【解決手段】 隔壁 2 によって区画された流体の流路となる複数のセル 4 を有し、所定のセル 4 の一方の端部が目封じ部材により目封じされ、さらに残余のセル 4 の他方の端部が目封じ部材により目封じされてなるハニカム構造体 1 であって、目封じ部材のヤング率が、隔壁 2 のヤング率よりも低い。目封じ部の強度が隔壁の強度より低い。目封じ部の気孔率が隔壁の気孔率の 97% 以上である。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 2 3 2 7 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 0 6 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号

氏 名

日本碍子株式会社